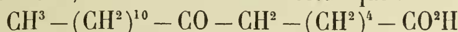
un contour polygonal dont les côtés sont parallèles à ceux des contours du cristal; comme pour le cas où il n'y a qu'un seul courant, on observe plusieurs couches en voie de formation, et les cristaux ainsi formés sont transparents.

Ces observations montrent que le cristal, tout en se formant comme le pensait Franckenheim, ne s'accroît pas simultanément sur toutes les parties à la fois, puisque l'accroissement commence en un point de la surface et que ce n'est que progressivement que toute cette dernière est recouverte. Il n'est pas certain que les faits observés sur le nitrate de plomb soient les mêmes dans d'autres cristaux. Cependant beaucoup de cristaux naturels comme la fluorine, le quartz, l'oligiste, etc., montrent, sur leurs faces, des irrégularités qui ne peuvent être expliquées qu'en admettant que leur accroissement s'est fait de la même façon que dans le nitrate de plomb.

Les cristaux dont il a été question sont isolés, et bien que leur accroissement soit visible, ils ne se forment pas avec la même rapidité que les cristallites qui se produisent sur une lame de verre, lorsque l'évaporation de la goutte est rapide. L'accroissement, dans ce cas, se fait d'une façon différente par l'adjonction de couches qui se déposent au même instant sur le cristal.



Sur la Constitution chimique de l'acide taririque (suite), par M. le professeur Arnaud.

L'acide taririque [1] $CH^3-(CH^2)^{10}-C\equiv C-(CH^2)^4-CO^2H$ se dissout aisément dans l'acide sulfurique concentré froid, en donnant, par fixation d'une molécule d'eau, un acide à fonction cétonique :

$$CH^3-(CH^2)^{10}-CO-CH^2-(CH^2)^4-CO^2H$$

isomère de l'acide cétostéarique, décrit par Baruch [2].

Cette préparation est facile et donne des rendements qu'on peut évaluer à 70 p. 100 de l'acide taririque mis en œuvre.

J'ai cependant recherché la nature du produit secondaire qui prenait naissance simultanément, et j'ai reconnu que c'était un dérivé sulfoné, probablement un acide cétotaririque sulfoné, que je me réserve d'étudier ultérieurement.

Pour obtenir l'acide cétotaririque, on dissout une partie d'acide taririque dans cinq parties d'acide sulfurique à 66° B. froid. La dissolution se fait avec dégagement de chaleur et de gaz sulfureux, et, si l'on opère avec de grandes quantités, il convient de refroidir le mélange dans l'eau

(1) Arnaud, *Bulletin du Muséum*, année 1902, t. VIII, p. 149.
(2) Baruch, *Berichte der deuts. chem. Gesell.*, t. XXVII, p. 172.

glacée. La réaction est terminée après quelques heures; l'acide se colore en jaune plus ou moins foncé suivant qu'on a refroidi avec plus ou moins de soin. On verse alors le liquide sirupeux lentement dans environ dix volumes d'eau glacée : l'acide cétotaririque se précipite en flocons presque blancs. On fait bouillir pour rassembler le précipité, qui se fige promptement par refroidissement; on le sépare du liquide acide, on le presse fortement dans un linge, puis on le lave plusieurs fois à l'eau bouillante.

L'acide cétotaririque est purifié facilement par plusieurs cristallisations dans l'alcool concentré bouillant.

L'acide cétotaririque se présente en petits feuillets blancs nacrés qui fondent à 75° et qui donnent à l'analyse des nombres concordant avec la formule $C^{18}H^{34}O^{3}$.

Analyse.

	TROUVÉ.	CALCULÉ pour $C^{18}H^{34}O^{3}$.
Carbone	72.53	72.49
Hydrogène	11.54	11.40
Oxygène	15.93	16.11
	100.00	100.00

Il est insoluble dans l'eau, peu soluble à froid dans l'alcool concentré : 100 parties d'alcool à 95° dissolvent, à la température de 6°5, 0 gr. 640 d'acide cétotaririque. Il est très soluble à froid dans l'éther et dans la benzine, beaucoup plus à l'ébullition dans ces dissolvants. Par refroidissement d'une solution benzénique saturée à l'ébullition, l'acide cétotaririque se dépose en beaux cristaux transparents.

Les sels de l'acide cétotaririque présentent des particularités intéressantes. Quelques-uns, comme le cétotarirate acide d'ammonium et le cétotarirate neutre de sodium, sont presque insolubles dans l'eau froide, quoique très solubles dans l'eau bouillante. Ils cristallisent facilement et sont très stables.

Le cétotarirate acide d'ammonium se prépare en dissolvant l'acide cétotaririque dans de l'eau bouillante contenant un excès d'ammoniaque; par refroidissement, le sel acide cristallise en fines paillettes brillantes.

Sa composition qui a été fixée par l'analyse correspond à la formule $C^{18}H^{33}AzH^{4}O^{3},C^{18}H^{34}O^{3}$.

Ce sel, séché à l'air, ne s'effleurit pas; il a donné :

Analyse.

	TROUVÉ.	CALCULÉ pour $C^{18}H^{33}AzH^{4}O^{3},C^{18}H^{34}O^{3}$.
Ammoniaque	2.66	2.78 p. 100

Le cétotarirate de sodium prend naissance d'une manière analogue; il

suffit de dissoudre l'acide dans de l'eau bouillante contenant un excès de soude. Le cétotarirate neutre de sodium cristallise par refroidissement. Il est également presque insoluble dans l'eau froide.

Analyse.

	TROUVÉ.	CALCULÉ pour $C^{18}H^{33}NaO^3$.
	—	—
Sodium	7.17	7.18

Le cétotarirate de potassium est, au contraire, très soluble dans l'eau froide; le sel acide ne paraît pas se former facilement.

Il est à remarquer que les sels correspondants de l'acide cétostéarique présentent les mêmes particularités d'insolubilité. Ce serait donc là une propriété générale des acides gras cétoniques[1].

L'insolubilité relative de ces cétotarirates peut servir à séparer et à purifier l'acide cétotaririque.

Le cétotarirate de baryum $(C^{18}H^{33}O^3)^2Ba$ peut s'obtenir facilement par double décomposition entre un cétotarirate soluble et un sel de baryum. C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, amorphe, et qui, chauffée au-dessus de 100°, fond en un liquide incolore qui brunit rapidement en se décomposant.

Analyse.

	TROUVÉ.	CALCULÉ pour $(C^{18}H^{33}O^3)^2Ba$.
	—	—
Baryum	18.86	18.78 p. 100

La fonction cétonique de l'acide cétotaririque peut être mise en évidence par la formation de l'acide cétoxime-taririque, de la manière suivante :

L'acide cétotaririque, dissous dans l'alcool, est traité à l'ébullition par la quantité calculée de chlorhydrate d'hydroxylamine en présence d'un excès de soude caustique.

La masse pâteuse restée comme résidu après distillation de l'alcool est dissoute dans l'eau.

La solution, traitée à froid par HCl donne un précipité abondant, floconneux, qu'on enlève par un épuisement à l'éther. Ce dissolvant distillé abandonne une huile incolore qui ne tarde pas à se concréter au froid. C'est l'acide cétoxime-taririque $CH^3-(CH^2)^{10}-C(Az.OH)-CH^2-(CH^2)^4-CO^2H$.

En appliquant à l'acide cétoxime-taririque la réaction de Beckmann, il y a transposition moléculaire et formation d'acides amido-taririques isomères, comme dans le cas de l'acide cétoxime-stéarique[2].

(1) M. HASENFRATZ a déjà décrit les sels de l'acide cétostéarique. *Bulletin du Muséum,* 1902, t. VIII, p. 154.

(2) BARUCH, *loc. cit.*

La réaction de Beckmann s'effectue de la façon suivante :

L'acide cétoxime-taririque est dissous à froid dans quatre fois son poids d'acide sulfurique concentré; on chauffe ensuite pendant quelques heures au bain-marie, puis, après refroidissement, on verse la solution acide dans l'eau glacée.

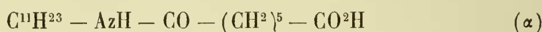
Le précipité qui se forme est recueilli sur une toile, lavé, pressé fortement, puis dissous dans l'acide acétique cristallisable bouillant. Par refroidissement, les acides amidés se déposent en fines aiguilles blanches, fusibles à 75-76 degrés, très solubles dans l'alcool froid et dans l'acide acétique bouillant, mais peu solubles à froid dans ce dernier dissolvant. Ces cristaux constituent un mélange de deux corps isomères, ainsi que le prouvent les réactions auxquelles ils donnent lieu et dont il sera question plus loin; du reste, les eaux-mères acétiques fournissent en dernier lieu un produit cristallisé fondant à 77-78 degrés.

Le mélange d'acides amidés, bien purifié par plusieurs cristallisations dans l'acide acétique bouillant, a été analysé; les nombres trouvés concordent parfaitement avec la formule $C^{18}H^{35}AzO^{3}$.

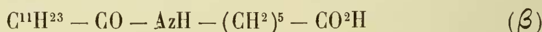
Analyse.

	TROUVÉ.	CALCULÉ pour $C^{18}H^{35}AzO^{3}$.
	—	—
Carbone	69.00	69.00
Hydrogène	11.45	11.18
Azote	4.24	4.47
Oxygène	15.31	15.35
	100.00	100.00

D'après leur formation aux dépens de l'acide cétoxime-taririque, ces deux isomères possèdent respectivement les formules suivantes :



$$C^{11}H^{23} - AzH - CO - (CH^{2})^{5} - CO^{2}H \qquad (\alpha)$$



$$C^{11}H^{23} - CO - AzH - (CH^{2})^{5} - CO^{2}H \qquad (\beta)$$

On les dédouble assez facilement en produits plus simples en les chauffant quelques heures en tube scellé à 170°, avec huit à dix fois leur poids d'acide chlorhydrique fumant.

La réaction est très nette et donne de très bons rendements; mais on doit toujours craindre la rupture des tubes scellés, chauffés à cette haute température avec HCl concentré.

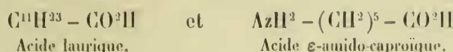
Quatre dérivés prennent naissance :

L'acide amidé α donne :



$C^{11}H^{23} - AzH^{2}$	et	$CO^{2}H - (CH^{2})^{5} - CO^{2}H$
Undécylamine.		Acide pimélique.

L'acide amidé β donne :



$C^{11}H^{23}-CO^2H$ et $AzH^2-(CH^2)^5-CO^2H$

Acide laurique. Acide ε-amido-caproïque.

Tous ces corps peuvent être obtenus cristallisés et ont été séparés de la manière suivante :

Séparation des produits résultant de l'action de l'acide chorhydrique fumant sur les acides amido-taririques.

Le contenu des tubes scellés se sépare spontanément par refroidissement en deux parties : une partie solide, surnageante, ressemblant à un corps gras figé, et une partie liquide à peine colorée constituée presque entièrement par l'acide chlorhydrique employé dans la réaction.

On sépare la partie solide A par le filtre et on la traite par de l'eau bouillante, qui dissout une portion de la substance. On agite le tout avec de l'éther jusqu'à épuisement complet; ce dissolvant séparé, lavé, distillé, laisse comme résidu un acide gras fusible vers 33-34 degrés, ne cristallisant pas nettement par refroidissement.

Pour purifier ce corps, on a essayé diverses méthodes, cristallisation dans l'alcool, soit de l'acide, soit des sels de baryum ou de magnésium, ou bien encore la précipitation fractionnée, mais on n'a pas réussi à faire monter le point de fusion de l'acide au delà de 37°.

En distillant l'acide fusible à 37° dans un courant de vapeur d'eau, une portion seulement de l'acide est entraînée et possède un point de fusion de 39-40 degrés, se rapprochant beaucoup de celui de l'acide laurique pur.

La faible quantité de matière dont je disposais ne m'a pas permis de poursuivre plus loin la purification, d'ailleurs suffisante pour identifier le corps avec l'acide laurique.

L'acide purifié, fondu, cristallise bien par refroidissement et a donné à l'analyse des nombres concordant avec la formule $C^{12}H^{24}O^2$.

Analyse.

	TROUVÉ.	CALCULÉ pour $C^{12}H^{24}O^2$.
Carbone	72.01	72.00
Hydrogène	12.36	12.00
Oxygène	15.63	16.00
	100.00	100.00

Le corps qui souille l'acide laurique résultant de la réaction de Beckmann est un acide gras à poids moléculaire plus élevé que celui de l'acide laurique, ainsi que le montre le dosage de baryum dans le sel préparé

avec l'acide brut, la quantité de baryum trouvée étant un peu inférieure à celle qui se rapporterait au laurate de baryum (Ba trouvé 24,8 au lieu de 25,66 calculé par le laurate de Ba). D'autre part, l'impureté n'est ni un éther, ni un composé chloré, ainsi que je m'en suis assuré.

L'identité de l'acide gras en question avec l'acide laurique est, du reste, suffisamment établie par sa composition élémentaire et ses propriétés, notamment par son entraînement par la vapeur d'eau.

Le second produit, resté en solution dans l'eau après lavage à l'éther, a été obtenu cristallisé en concentrant le liquide aqueux au bain-marie. Par refroidissement, il se forme de belles lames brillantes ressemblant à la cholestérine. C'est le chlorhydrate d'une base que j'ai identifiée avec l'undécylamine, $C^{11}H^{23}AzH^2$. Ce chlorhydrate étant insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré et fondant vers 140° se sépare dans la réaction en tube scellé et vient se mélanger avec l'acide laurique également fondu pour former la masse que l'on retrouve figée par refroidissement.

Le chloroplatinate d'undécylamine a été préparé en précipitant le chlorhydrate en solution aqueuse par un léger excès de chlorure platinique. C'est une poudre jaune, cristallisée, insoluble dans l'eau et répondant à la formule : $(C^{11}H^{23}AzH^2,HCl)^2PtCl^4$.

Analyse.

	TROUVÉ.	CALCULÉ pour $(C^{11}H^{23}AzH^2HCl)^2PtCl^4$
Platine	25.75	25.91

Le chlorhydrate d'undécylamine $C^{11}H^{23}AzH^2,HCl$ est peu soluble à froid dans l'eau, qui le dissout bien à l'ébullition, en donnant des dissolutions savonneuses moussant facilement. Il est aussi excessivement soluble dans l'alcool, même à froid; enfin il est presque totalement insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré froid; à chaud, celui-ci le dissout en assez grande quantité pour l'abandonner en masse cristalline par refroidissement.

Analyse.

	TROUVÉ.	CALCULÉ pour $C^{11}H^{23}AzH^2,HCl$.
Azote	6.84	6.75

Le chlorhydrate d'undécylamine, traité par les solutions alcalines, fournit l'undécylamine, corps huileux, peu odorant, qui se concrète facilement et qui paraît donner, au contact de l'eau, un hydrate cristallisé et probablement aussi un carbonate au contact de l'air atmosphérique. L'undécylamine est volatile et entraînable par la vapeur d'eau.

En dissolvant la base dans une solution d'acide oxalique bouillante, on obtient par refroidissement une abondante cristallisation d'oxalate acide d'undécylamine, $C^{11}H^{23}AzH^2,C^2H^2O^4$, corps bien cristallisé et très peu soluble dans l'eau froide.

La partie B du contenu des tubes scellés est formée, comme nous l'avons dit, par une solution concentrée d'acide chlorhydrique; en l'épuisant à fond par l'éther, on lui enlève un acide cristallin qui reste comme résidu après distillation du dissolvant.

C'est l'acide pimélique $C^7H^{12}O^4$ impur, car il fond à 92-94 degrés. On le purifie assez facilement en le faisant cristalliser plusieurs fois dans l'eau et le benzol, puis une dernière fois dans l'eau. Il se présente alors en jolis cristaux prismatiques transparents fondant à 104,5-105 degrés.

Analyse.

	TROUVÉ.	CALCULÉ pour $C^7H^{12}O^4$.
Carbone	52.56	52.52
Hydrogène	7.60	7.50
Oxygène	39.84	40.00
	100.00	100.00

Le liquide acide, déjà épuisé par l'éther, est concentré à basse température, en dessous de 50 degrés, puis finalement dans le vide en présence de chaux vive.

Bientôt le liquide sirupeux cristallise confusément : c'est le chlorhydrate d'un acide amidé qui se dépose. Ce sel fort soluble dans l'eau et autres dissolvants usuels est très difficile à purifier.

J'ai préparé l'acide amidé libre en traitant le chlorhydrate par l'oxyde d'argent humide, en dissolution aqueuse bouillante; le liquide filtré a été débarrassé de l'argent tenu en dissolution par H^2S, puis concentré à consistance sirupeuse; enfin, abandonné un certain temps dans le vide sec, il fournit une masse cristallisée en fines aiguilles blanches. C'est l'acide amidé. On le purifie en le traitant à froid par de petites quantités d'alcool méthylique, puis en l'essorant sur une plaque de porcelaine dégourdie.

Ce corps retient l'eau avec une grande énergie. Ainsi, séché d'abord dans le vide sec pendant plusieurs jours, puis pendant 15 heures à 100-105 degrés, il perd encore de l'eau par une nouvelle dessiccation à 105 degrés d'une durée de 12 heures; mais comme alors il commençait à se colorer légèrement à la surface, l'analyse en a été faite.

Les nombres trouvés conduisent à la formule $C^6H^{13}AzO^2$, qui est celle d'un acide amido-caproïque, c'est-à-dire d'une leucine.

Analyse.

	TROUVÉ.	CALCULÉ pour $C^6H^{13}AzO^2$.
Carbone	54.10	54.96
Hydrogène	10.17	9.92
Azote	10.27	10.69
Oxygène	25.46	24.43
	100.00	100.00

Cet acide est l'acide ε-amido-caproïque, $AzH^2 - (CH^2)^5 - CO^2H$, déjà décrit par Gabriel [1], qui l'a obtenu comme dérivé de la butylphtalimide bromée.

L'acide ε-amido-caproïque fond peu nettement à 200-202 degrés en se décomposant rapidement.

En résumé, l'acide cétotaririque donne un acide cétoxime-taririque qui, par transposition moléculaire, fournit deux acides amidés isomères. Par dédoublement de ceux-ci, on obtient quatre dérivés cristallisés : l'undécylamine, l'acide pimélique, l'acide laurique et l'acide ε-amido-caproïque.

Ces transformations successives confirment pleinement la formule de constitution que j'ai déjà admise, d'après les produits d'oxydation pour l'acide taririque : $CH^3 - (CH^2)^{10} - C \equiv C - (CH^2)^4 - CO^2H$, formule de laquelle découlent celles que j'ai été amené à donner aux différents corps que j'ai isolés et que je viens d'étudier ici.

(1) Gabriel und Maas, *Ber. der deuts. chem. Gesell.*, t. XXXII, p. 1266.